

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182780

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
G02B 5/20
H05B 33/12
H05B 33/14

(21)Application number : 10-358633

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1998

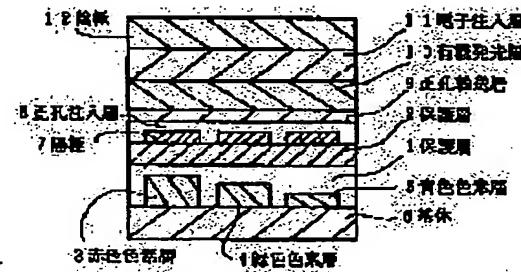
(72)Inventor : TOMIUCHI YOSHIMASA
KANNO TOSHIYUKI

(54) ORGANIC ELECTRIC FIELD LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a long-life and highly reliable element with excellent color conversion efficiency by using at least one compound selected from straight silicone resin compounds and modified silicone resin compounds for a protective layer for the light emitting element.

SOLUTION: A fluorescent pigment layer is formed by arranging a red pigment layer 3, a green pigment layer 4, or a blue pigment layer 5 on a base such as a glass board 6. On the fluorescent pigment layer, protective layers 1, 2, a positive electrode 7, a positive hole injection layer 8, a positive hole carrying layer 9, an organic light emitting layer 10, an electron injection layer 11, and a negative electrode 12 are arranged in this order. As the protective layers 1, 2, a mechanically strong transparent silicone resin having a film thickness of about 1-20 μm and a gas barrier characteristic is laminated on a color conversion filter consisting of the respective pigment layers 3, 4, 5. The silicone resin is cured at about 150° C or less, and the silicone resin layer may be formed into a single layer. In this case, the protective layers 1, 2 have the same composition. On the protective layers 1, 2, a film of an insulative inorganic oxide such as silicon oxide or aluminum oxide may be formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 17.06.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-182780
(P2000-182780A)

(43)公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	マーク(参考)
H 05 B 33/22		H 05 B 33/22	Z 2 H 0 4 8
G 02 B 5/20	1 0 1	G 02 B 5/20	1 0 1 3 K 0 0 7
H 05 B 33/12		H 05 B 33/12	E
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平10-358633
(22)出願日 平成10年12月17日(1998.12.17)

(71)出願人 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
(72)発明者 富内 芳昌
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(72)発明者 管野 敏之
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内
(74)代理人 100088339
弁理士 榊部 正治

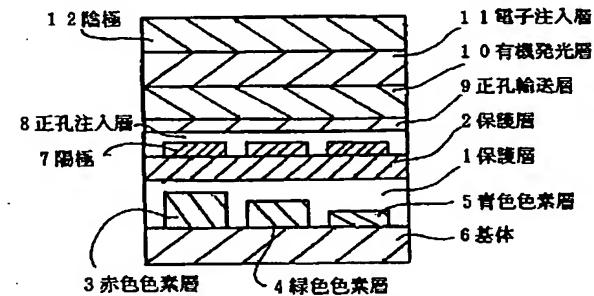
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 蛍光色素層を紫外線照射や高温加熱等に曝すことなく成膜可能であり、熱安定性に優れ、基体や透明電極などへの密着性が高く、封止行程や電極の接続行程での圧力接着に充分耐える硬度を有する保護層を用いて、色変換効率に優れる上に素子寿命が長く高信頼性の有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 透明な基体上に色変換フィルターである蛍光色素層と、保護層と、透明電極である陽極と、有機発光層と、陰極を順次配設してなる有機電界発光素子の保護層にストレートシリコーン樹脂または変成シリコーン樹脂の化合物から選ばれた少なくとも一つを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明な基体上に色変換フィルターである蛍光色素層と、保護層と、透明電極である陽極と、有機発光層と、陰極を順次配設してなる有機電界発光素子において、保護層がストレートシリコーン樹脂または変成シリコーン樹脂の化合物から選ばれた少なくとも一つを用いることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】保護層が150°C以下で硬化するシリコーン樹脂を用いる請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】保護層が異なるシリコーン樹脂を積層してなる請求項1に記載有機電界発光素子。

【請求項4】保護層が紫外線吸収剤を添加してなる請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】保護層の厚さが1~20μmである請求項1に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は有機電界発光素子(有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子ともいいう)の保護層に係り、特に蛍光色素層に適合する保護層を用いる有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】Tang等によって印加電圧10Vにおいて1000cd/m²以上の高輝度が得られる積層型EL素子が報告(App!.Phys.Lett., 51, 913 (1987))されてから、有機EL素子は実用化に向けての研究が活発に行われてきた。有機EL素子は薄膜の自発光型素子であり、低駆動電圧、高解像度、高視野角といった優れた特徴を持っており、フラットパネルディスプレイへの応用が期待されてきた。すでに車搭載用の緑色モノクロ有機ELディスプレイが1997年の11月より製品化されており、今後は多様化する社会のニーズに答えるべく、多色表示、フルカラー表示の有機ELディスプレイの製品化が望まれている。有機EL素子の多色表示の方法(機能材料1998年2月号Vol.18, No.2, p96に記載)としては、①三原色の有機EL素子を順次バターニングして平面上に配設したもの、②白色有機EL素子に三原色(赤、緑、青)のカラーフィルターを設置したもの、③青色有機EL素子に、蛍光色素を利用した色変換フィルターを設置して、青色光をより長波長の蛍光(緑、赤)へ色変換して三原色を発光する方法(特開平5-258860号公報に記載)などが提案されている。

【0003】三原色の有機EL素子を順次バターニングして平面上に配設する場合、各有機EL層のバターニングはフォトリソグラフィー法で行われるため、繰り返し行われる現像行程によって素子自身の発光効率が大きく低下する。さらに工程的にも非常に複雑なものとなる等の理由から量産は難しいと考えられている。

【0004】また白色有機EL素子を利用するカラーフィルター方式では白色光をカラーフィルターでカットし

て三原色の一つを表示するため、発光効率が3分の1に制限され不利となる。さらに十分な輝度を安定して得られる白色有機EL素子がまだ得られていないのが現状である。

【0005】蛍光色素を利用する色変換フィルターを設置して青色光をより長波長の蛍光(緑、赤)へ色変換させて三原色を発光する方法は、有機EL素子の発光域の光を吸収し、可視光域の蛍光を発光する蛍光体をフィルターに用いる色変換方式が開示されている(特開平3-152897号公報、特開平5-258860号公報に記載)。蛍光色素層を設置する色変換方式は、蛍光体の光吸収効率と蛍光効率の積でその変換効率が決定されるため、光吸収効率と蛍光効率の高い蛍光体を使用すれば、変換効率が非常に高い三原色発光が可能である。このようにして蛍光色素層による色変換フィルターを利用した三原色表示法が最も有利で実用化に近いと期待されている。

【0006】色変換フィルターを用いて有機EL素子を製作する際に注意すべき点は、透明電極である陽極と、有機発光層と、陰極の積層体が色変換フィルターとの間に作る距離である。この距離が長くなるに従い隙接するピクセルの発光が漏れやすくなるため、視野角特性は悪くなる。従って前記積層体と色変換フィルター間の距離は短い程、視野角特性が良好となることから、色変換フィルターの上面へ直接に前記積層体を形成することが望ましい。

【0007】ところが色変換フィルターに用いられる公知の蛍光色素(特開平8-78158号公報、特開平8-222369号公報、特開平8-279394号公報、特開平8-286033号公報、特開平9-106888号公報、特開平9-208944号公報、特開平9-245511号公報、特開平9-330793号公報、特開平10-12379号公報等にそれぞれ記載)であるローダミン系、ビリジン系、オキサジン系、クマリン系色素等は紫外光、熱、あるいは有機溶剤の影響によりしばしば蛍光波長の変化や消光を起こす。従って色変換フィルターの上面へ直接的に前記積層体を形成しようとする場合には、蛍光色素層が透明電極成膜時のスパッタ工程に際して発生するプラズマや透明電極バターニングの際に使用する剥離液等に曝されることとなり、色変換フィルターはその機能を消失するという問題が生じる。

【0008】さらに色変換フィルターを用いる場合には、各色に対応する蛍光体の変換性能の差があるために所望の色調を得るために各三原色の蛍光色素層膜厚を異にする必要があり、色変換フィルターである蛍光色素層には段差を生じる。段差のある蛍光色素層の上に直接前記積層体を形成すると、電極の断線や有機発光層の膜厚ムラが発生し有機EL層の安定した発光が得られないという問題も生じる。

【0009】以上のようにして色変換フィルターである蛍光色素層の上面へ直接的に前記積層体を形成すること

は非常に困難であり色変換フィルターと透明電極の間に保護層を設けることが必要となる。

【0010】保護層に要求される特性としては以下の点が挙げられる。

- (1) 萤光色素層のバターン侵食や機能性の失活を起こさないこと。
- (2) RGBの各蛍光色素層の段差を埋めることができ、視野角特性を良好に保つために可能な限り薄い膜厚(1~20 μm)の成膜が可能であること。
- (3) 光透過性が良好であること。
- (4) 耐熱性が良好であること。
- (5) 表面平滑性が良好であること。
- (6) 基板、蛍光色素層、透明電極との密着性が良好であること。
- (7) 耐薬品性に優れていること。
- (8) 防湿性に優れていること。
- (9) 残留モノマーや溶剤などの脱ガスがないこと。
- (10) 機械的強度を備えていること。
- (11) 後プロセスで曝される熱や光から蛍光色素層を保護すること。

【0011】従来の保護方法の一つは、蛍光色素層と絶縁性無機酸化物層間に蛍光体保護層、接着層を設けるものである(特開平8-279394号公報に記載)。この方法は、保護層、接着層として、アクリレート系、メタクリレート系の反応性ビニル基を有する光硬化型樹脂を用いる。

【0012】また液晶ディスプレイ用のカラーフィルターの保護層に用いられているポリイミド樹脂等の高温硬化型樹脂を色変換フィルターの保護層として使用することも知られている(特開平1-229203号公報に記載)。

【0013】さらにゾルーゲル法を使用してSiO₂系無機コーティング剤をコートする方法も知られており

(月刊ディスプレイ1997年 第3巻 第7号p119等に記載)、ゾルーゲル法を使用したSiO₂系無機コーティングは優れた耐熱性、耐候性、耐溶剤性、高硬度といった利点を有している。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述のような光硬化型樹脂を用いる場合には色変換フィルターに用いられる蛍光体が光により特性劣化を起こしやすく、とりわけ紫外光の照射により、顕著に色変換特性が悪化する。このため蛍光色素層の保護に、光硬化型の樹脂、特に紫外線硬化型の樹脂を使用することは望ましくない。

【0015】高温硬化型樹脂を色変換フィルターの保護層として使用する場合には、200°C以上の高温で硬化させる必要があるため蛍光体の特性劣化を招く。また有機高分子系の樹脂は、一般的に硬度が低く、封止行程や取り出し電極の接続行程等にみられるような150°C以

上の高温での30kg/cm²の圧力接着に耐えることができない。

【0016】さらに光硬化型樹脂や熱硬化型樹脂といった有機高分子系の樹脂はガラス基板や電気絶縁性無機酸化物層、透明電極などへの密着性が悪い。そのために素子製造行程中や発光駆動時において層間剥離を起こしやすく、有機EL素子の寿命を短くする大きな要因となるので、改善が必要であった。

【0017】ゾルーゲル法を使用してSiO₂系無機コーティング剤をコートする方法は、上述のような優れた特性を有しているが、サブミクロンオーダーの膜厚しかコートできず、厚さ数10 μmの蛍光色素層をコートする際にはその段差を埋めることができない。そのため均一且つ平滑に色変換フィルターを保護することができない。粘度を上げたり重ね塗りすることで厚い膜を塗布成膜した場合には、応力に弱くなりクラック等の破壊が発生する。

【0018】またこの方法は完全硬化に240°C以上の焼成が必要であり、このような高温では蛍光体の特性を失活させるという不具合があるため、有機EL用色変換フィルターの保護層には不適である。

【0019】以上の述べたように色変換フィルターの保護層として使用されてきた紫外線硬化型樹脂や高温硬化型樹脂、SiO₂系無機コーティング剤を有機EL素子における蛍光体を使用した色変換フィルターの保護層として用いるには問題が多く、課題を解決するに至っていないのが現状であった。

【0020】この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、蛍光色素層を紫外線照射や高温加熱等に曝すことなく成膜可能であり、熱安定性に優れ、基体や透明電極などへの密着性が高く、封止行程や電極の接続行程での圧力接着に充分耐える硬度を有する保護層を用いて、色変換効率に優れる上に素子寿命が長く高信頼性の有機電界発光素子を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば透明な基体上に色変換フィルターである蛍光色素層と、保護層と、透明電極である陽極と、有機発光層と、陰極を順次配設してなる有機電界発光素子において、保護層がストレートシリコーン樹脂または変成シリコーン樹脂の化合物から選ばれた少なくとも一つを用いることにより達成される。

【0022】上述の発明において保護層が150°C以下で硬化するシリコーン樹脂を用いること、保護層が異なるシリコーン樹脂を積層してなること、保護層が紫外線吸収剤を添加してなること、または保護層の厚さが1~20 μmであることが有効である。

【0023】-Si-O-Si-結合で立体的に架橋させたシリコーン樹脂を用いて形成された保護層は、優れた耐熱性、耐候性、耐溶剤性および高い硬度を有する。

シリコーン樹脂の骨格を形成する Si-O結合は、一般的の有機化合物の骨格を形成するC-C結合よりも約20 kcal/molも結合エネルギーが大きく、そのため耐熱性が一般的の有機系樹脂に比べて格段に優れている。また耐環境性においても変色、チョーキングなどの塗膜の分解劣化の傾向も有機樹脂にくらべ非常に少なく優れた撥水性、耐湿性、耐水性をも有する。シリコーン樹脂は有機系樹脂と比較すると、ガラス基板、絶縁性無機酸化物層、透明電極であるインジウムスズ酸化物(ITO)等との密着性も良好である。

【0024】一般に有機高分子系の樹脂は、下地となるガラス基板や上層となる透明電極などの無機酸化物層と密着性が悪い。これはガラス基板や透明電極等の無機酸化物層と線膨張係数が大きく異なることや、界面における化学結合が原因と考えられる。線膨張係数の小さいガラス基板や透明電極等の無機酸化物層と、線膨張係数が大きい上に温度依存性も大きい有機高分子系の樹脂とでは層間剥離を起し易い。

【0025】これに対して、シリコーン樹脂は、有機高分子系の樹脂と無機酸化物層の中間の熱膨張率を有するため、ガラス基板、透明電極や有機高分子系の樹脂層である蛍光色素層のどちらとも密着し易く、層間剥離を抑制する効果がある。また両者と類似構造をとるため、表面での水素結合などによって、密着性が高いと推定される。また問題とされてきた成膜時の膜厚の薄さやレベリング性の不足は、シリカゾルやアルミナゾルを組み合わせることで改善される。

【0026】末端にシラノール基を有するシロキサンとエステルシロキサンを使用し、触媒に酸、アルカリ、有機金属化合物を用いて、常温で加水分解したのち縮合硬化を行い硬化温度の低いシリコーン樹脂が得られている。このようなシリコーン樹脂はすでに工業用プラスチックやプラスチックレンズのコート用に応用されている。従来まで焼成に必要とされた300°C以上の熱硬化を必要とせず、常温硬化型や硬化温度が130°C程度の低温度硬化型のシリコーン樹脂もある【信越化学工業、シリコーンニュース シリコーンレビュー集Vol.24-39(1998)】。紫外線光照射といった硬化プロセスを経ずに低温で硬化するシリコーン樹脂を用いれば保護する蛍光色素層の色変換特性を保持することが可能となる。

【0027】このようにして、シリコーン樹脂を用いると耐熱性、耐候性、耐溶剤性、高硬度、撥水性、耐湿性、耐水性、ガラス基板や絶縁性無機酸化物層や透明電極となるインジウムスズ酸化物(ITO)等との密着性、レベリング性、低温硬化、蛍光体層の色変換特性の保持といった項目のすべてを満たす優れた保護層の形成が可能となる。

【0028】150°C以下で硬化するシリコーン樹脂は蛍光色素層に熱的な影響を与えない。シリコーン樹脂中に紫外線吸収剤を添加すると、素子作製の後行程でブ

ズマ・スパッタや紫外線照射か行われても蛍光色素層が紫外線に曝されることがない。

【0029】

【発明の実施の形態】以下にストレートシリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂について述べる。ストレートシリコーン樹脂は、有効成分がシリコーンのみからなるものでストレートシリコーン樹脂は他のシリコーン製品と同様に-Si-O-Si-結合を主鎖とし、メチル基などのアルキル基、フェニル基などの芳香族基を側鎖を持つ。硬化後は非常に架橋密度の高い三次元架橋構造を形成し、固い皮膜を形成する等の利点を有する。

【0030】ストレートシリコーン樹脂は構成単位として3官能単位、4官能単位を多く取り入れた下記一般式のシラン化合物やシラノール化合物を脱水縮重合させたもので、分岐状構造をとる。

【0031】

【化1】X_nSi(OR)_{4-n}

ここでXはメチル基および/またはフェニル基を表し、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、または置換機を有してもよいアリール基を表す。nは1~3の整数、好適にはn=2~3が望ましい。一般的にnが大きくなれば、架橋部位が増え、硬度も増す。メチルシリコーン系は、CH₃Si(OR)₃、シランを加水分解したシラノール基を多量にもった水-アルコールに親水性のあるポリシロキサンとシリカゾル、アルミナゾルを組み合わせた溶液で、極めて硬い皮膜を形成し、ハードコート剤としてプラスチックの表面硬質化に使用されている。フェニル系シリコーン系の場合は、メチル系にくらべて皮膜強度に優れる。

【0032】上記のストレートシリコーン樹脂の具体例としては、KP-85、KP-64、X-12-2206、X-12-2396、X-12-2397(信越化学工業株式会社製)、SH804、SH805、SH806A、SH840、SR2400(東レ・ダウ・コーニング・シリコーン株式会社製)等があるが、これらに限定されるものではない。

【0033】変性シリコーン樹脂は、一般にシリコーン架橋体と有機系樹脂とがブロック共重合したりエーテル結合を介して重縮合したもので、アルキド樹脂、ポリエ

40ステル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂中に-OH基、-COOH基、-O-基をもつ樹脂と、様々な分子量を持ち比較的多くのシラノール基、メトキシ基などのアルコキシ基を有するシリコーン樹脂とのブロック共重合体である。また一般的には下記一般式で表されるシランカッティング剤と称される構造をとるシラン化合物を用いることで、有機と無機のハイブリッド化を簡便に行うこともできる。

【0034】

【化2】Y_nSi(OR)_{4-n}

50ここでYはアクリル基、メルカブト基、アジド基、アミ

ノ基、エポキシ基、メタクリロキシ基など有機系樹脂と反応可能な基であり、Si-OR基によってシリコーン樹脂と結合可能となる。Rは水素原子、アルキル基、アリール基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。nは1～3の整数を示し、好ましくは2～3である。

【0035】これらのシラン化合物の一例として、例えばSH6020、SZ6030、SH6040、SZ6075（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製）などを使用することもできるがこれらに限定されるものではない。

【0036】変性シリコーン樹脂はシリコーン樹脂の持つすぐれた耐熱性、耐環境安定性と有機系樹脂の持つ柔軟性、密着性、耐水性、成膜性、電気絶縁性などの特性を併せ持つ有機-無機ハイブリッド材料として知られており、具体的には特開平4-190962号公報、特開平6-19216号公報などに記載のイミド変性シリコーン、特開平8-279394号公報記載のシリコーン変性ポリエステル樹脂などが知られている。またアクリル樹脂やエポキシ樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン等と共に重合することができる。

【0037】上記の変性シリコーン樹脂の具体例としては、SR2107、SR2115、SR2145（東レ・ダウ・コーニング・シリコーン株式会社製）などがあるがこれらに限定されるものではない。

【0038】また上記のシリコーン樹脂に紫外線吸収剤を添加することにより、後行程として行われる透明電極の成膜工程で生じるプラズマ・スパッタや透明電極バーニングの際に使用するレジストの紫外線照射等により蛍光色素層がダメージを受け色変換特性が低下することを防止する。紫外線吸収剤の具体例を化学式(I-1)～化学式(I-5)に示すが特にこれらに限定されるものではなく、分子内にベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格を持つものならば置換基が変わっても使用することができる。紫外線吸収剤の2種以上を併用してもよい。

【0039】

【化3】

【0040】

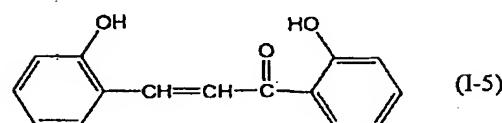
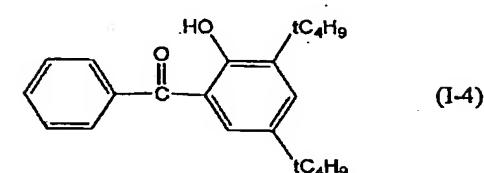
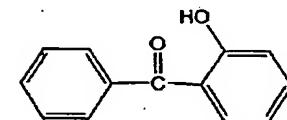
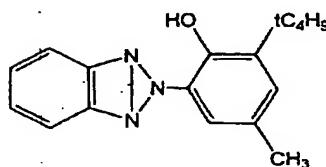
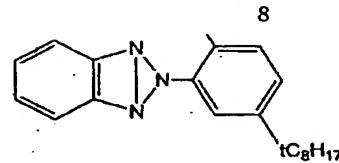
30 【実施例】以下に図面に基づいてこの発明の実施例を説明する。図1はこの発明の実施例に係る有機電界発光素子につき基板上に赤、緑、青の蛍光色素層を成膜した製作工程を示す模式断面図である。

【0041】図2はこの発明の実施例に係る有機電界発光素子につき蛍光色素層上に保護層を設けた製作工程を示す模式断面図である。図3はこの発明の実施例に係る有機電界発光素子につき保護層上に正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層、陰極を順次積層した製作工程を示す模式断面図である。

40 【0042】蛍光色素層はガラス基板等の基体6上に赤色色素層3、緑色色素層4、または青色色素層5を平面上に配設したものである。各蛍光色素層の形成法に関しては特に制限はなく、例えばフォトリソグラフィー、ミセル電解法、スクリーン印刷法、インクジェットプリント法等が利用できる。

【0043】保護層1、2は蛍光色素層3、4、5からなる色変換フィルター上に膜厚1～20μmの透明で、ガスバリア性を有し、機械的強度のある（鉛筆硬度試験：3H以上）シリコーン樹脂が積層される。このシリ

50 コーン樹脂は150°C以下の温度で硬化が可能なもので



ある。シリコーン樹脂層は単層とすることもできる。単層の場合は保護層1と保護層2が同一組成となる。保護層1、2の作製は蛍光色素層上にスピンドルコート、ディップ法、ロールコート法やスクリーン印刷法等を利用することにより簡便に行うことができる。またこの保護層1、2の上に酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の絶縁性無機酸化物層をプラズマスパッタで成膜してもよい。

【0044】保護層1、2の上には透明電極である陽極7、正孔注入層8、正孔輸送層9、有機発光層10、電子注入層11、陰極12が順次積層される。陽極はインジウムスズ酸化物(ITO)、正孔注入層には銅フタロシアニン(CuPc)、正孔輸送層には4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α -NPD)、有機発光層には4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)、電子注入層にはアルミキレート(Alq)を用いたがこれらに限定されるものではない。

実施例1

【蛍光色素層形成】ガラス透明基板上にカラーフィルターブルーマテリアル(富士ハントエレクトロニクス技術ノロジイ製:カラーモザイクCB-7001)をスピンドルコート法にて塗布し、フォトリソグラフ法によりバターニングを実施し、0.1mmライン幅、0.33mmピッチ、膜厚3 μ mのラインパターンを持つ青色変換層5を得た。次いでクマリン6(Aldrich製)を分散させたアルカリ可溶性ネガ型レジストをスピンドルコート法にて塗布し、フォトリソグラフ法を用いてバターニングし、150°Cで加熱して0.1mmライン幅、0.33mmピッチ、膜厚8 μ m*

10

*のラインパターンを持つ緑色変換層4を得た。さらにローダミン6G(Aldrich製)を分散させたアルカリ可溶性ネガ型レジストをスピンドルコート法にて塗布し、フォトリソグラフ法を用いてバターニングし、100°Cで加熱して0.1mmライン幅、0.33mmピッチ、膜厚10 μ mのラインパターンを持つ赤色変換層3を得た。

【0045】[保護層の作製]保護層の塗布液として、市販のKP85(信越化学工業株式会社製)を用い、スピンドルコートにより蛍光色素層のラインパターン上に塗布し、室温で1時間放置し、120°Cのオーブンで60分間加熱乾燥して硬化させ保護層1、2を形成した。

【0046】[陽極、有機層、陰極の形成]保護層1、2の上に陽極7/正孔注入層8/正孔輸送層9/有機発光層10/電子注入層11/陰極12の6層を順次積層した。まずスパッタ法にて透明電極である陽極7を全面成膜した。バターニングはITO上にレジスト剤(東京応化製:OFPR-800)を塗布した後、0.096mmライン、0.11mmピッチのラインパターンが得られるマスクを下地蛍光色素層のパターンに位置合わせした上で200mJ/cm²(365nm波長)で露光し、現像液(東京応化製:NMD-3)により前記のITOラインパターンを得た。次いで基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層8、正孔輸送層9、有機発光層10、電子注入層11、を順次成膜した。表1に各有機層に用いた化合物の構造式が示される。

【0047】

【表1】

材料名	構造式
正孔注入層 CuPc	
正孔輸送層 α -NPD	
発光層 DPVBi	
電子注入層 Alq	

11

成膜に際して真空槽内圧は 1×10^{-4} Pa まで減圧した。正孔注入層 8 は銅フタロシアニン (CuPc) を 100 nm 積層した。正孔輸送層 9 は 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (α -NPD) を 20 nm 積層した。有機発光層 10 は 4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル (DPVBi) を 30 nm 積層した。電子注入層 11 はアルミキレート (Alq) を 20 nm 積層した。

【0048】次いで基板を真空槽から取り出し、新たに抵抗加熱蒸着装置内に装着し、陰極 12 として陽極と直交する方向に Mg/Ag(10:1の重量比率) を 200 nm 厚さに形成した。

【0049】最後にガラス板と UV 硬化型シール剤を使用して封止を施した。

実施例 2

KP-64 (信越化学工業株式会社製) をスピンコーテーで塗布成膜し、130°Cで 30 分加熱して保護層を形成する他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。

実施例 3

保護層の塗布液として、X-40-2269 (信越化学工業株式会社製) 100 重量部に硬化触媒 C A T - A C (信越化学工業株式会社製) 5 重量部を加えた液を調製し、スピンコーテーで塗布したのち 120°C のオープンで 60 分間加熱して保護層を形成する他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。

実施例 4

保護層用塗布液を S R 2405 (東レ・ダウ・コーニング・シリコーン株式会社製) に変更してスピンコーテーで塗布し、室温にて 24 時間硬化させて保護層を形成す*

る他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。

実施例 5

化学式 (I-2) に示した紫外線吸収剤を 1 重量パーセント添加し、スピンコーテーで塗布し、120°Cで 1 時間硬化させて保護層を形成する他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。

実施例 6

10 化学式 (I-3) に示した紫外線吸収剤を 1 重量パーセント添加し、スピンコーテーで塗布し、120°Cで 1 時間硬化させて保護層を形成する他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。

比較例 1

蛍光色素層のバターン上に多官能ウレタンアクリレート系の光硬化型樹脂 (荒川化学工業製: EM-90) 9.5 重量部、重合開始剤 (チバ・スペシャルケミカル製: イルガキュア 184) 5 重量部を加えて溶解させた溶液を塗布し、1500 mJ/cm² (365 nm 波長) の光量で露光し、さらに 80°C で加熱して保護層を形成する他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。

比較例 2

蛍光色素層のバターン上にメタクリレート系のオリゴマーの光硬化型樹脂 3112 (スリーポンド製) を塗布し、1500 mJ/cm² (365 nm 波長) の光量で露光し、さらに 80°C でベークを行って保護層を形成する他は実施例 1 と同様にして素子を作製した。実施例 1 ~6 と比較例 1 ~2 で得られた 8 素子につき評価した。結果が表 2 に示される。

【0050】

【表 2】

	オーバーコート膜厚 (μm)	平滑性	透明電極の断線不良	IP ¹⁷ 硬度	剥離試験	素子寿命 10,000h 以上	有機EL素子の色変換特性保持率 (%)
実施例 1	3 μm	<±1 μm	○	4 H	○	○	95
実施例 2	4 μm	<±1 μm	○	4 H	○	○	95
実施例 3	5 μm	<±1 μm	○	4 H	○	○	90
実施例 4	4 μm	<±1 μm	○	4 H	○	○	95
実施例 5	3 μm	<±1 μm	○	4 H	○	○	95
実施例 6	3 μm	<±1 μm	○	4 H	○	○	95
比較例 1	8 μm	<±1 μm	△	4 H	×	△	55
比較例 2	8 μm	<±1 μm	×	3 H	×	×	45

以下に各評価項目につき説明する。

【0051】[評価 1: 保護層膜厚] 基板表面より保護層表面までの高さを保護層膜厚とした。本発明の保護層を用いることによって、3~5 μm 程度の膜厚の保護層を形成することができた。

【0052】[評価 2: 平滑性] 蛍光色素層上へ形成した保護層表面の段差を表面粗さ計 (日本真空技術製: DEKTAKE II A) にて評価した。本発明による保護層によれば、成膜後の保護層の平均粗さ (Ra) は ±1 μm 以下であり、透明電極の断線や短絡といったバターン不良はみられなかった。

40 40 【0053】[評価 3: エンピツ硬度] JIS 規格に基づくエンピツ硬度試験によって、エンピツ硬度を測定した。本発明においては、すべて 3 H 以上の硬度を有することがわかった。

【0054】[評価 4: 剥離試験] JIS 規格に基づく 1 mm のクロスハッチ剥離試験法で、ガラス基板上と透明電極上それぞれに成膜した保護層の密着性を評価した。9 点以上のものを ○ とした。本発明の保護層の密着性は良好であった。

【0055】[評価 5: 素子寿命] 図 4 はこの発明の実 50 施例に係る有機電界発光素子につき有機発光層内ダーク

スポット最大径の経時変化を示す線図である。素子を大気中下で保存し、有機発光層内部のダークスポットの成長の様子を光学顕微鏡にて観察した。駆動時間10,000時間において、ダークスポットの直径が20 μm 以下で安定した素子を○とした。

【0056】本発明の保護層は、保護層固有の水分やモノマー、素子駆動時の熱によって蛍光体等より発生する水分やモノマー等の有機電界発光素子を劣化させる成分を遮断し、ダークスポット成長の抑制に効果があることが確認された。

【0057】[評価6：有機EL素子の色変換特性保持率]素子成膜前の蛍光色素層の色変換効率の透明電極成膜後における特性保持率により評価した。本発明のシリコーン樹脂を保護層に用いた場合には、特性保持率は90%以上、紫外線吸収剤を添加した実施例5、6の素子においては、95%以上の高い値を示すことがわかる。

【0058】

【発明の効果】この発明によれば透明な基体上に色変換フィルターである蛍光色素層と、保護層と、透明電極である陽極と、有機発光層と、陰極を順次配設してなる有機電界発光素子において、保護層がストレートシリコーン樹脂または变成シリコーン樹脂の化合物から選ばれた少なくとも一つを用いるので、保護層は蛍光色素層を紫外線照射や高温加熱等に曝すことなく成膜可能であり、基体や透明電極である陽極や有機高分子系の蛍光色素層等との密着性が良好である上に熱安定性に優れており、さらに封止行程や電極の接続行程での圧力接着に充分耐える硬度を有することとなり、色変換特性の劣化が少ない蛍光色素層が得られるとともに素子の製造歩留りが良*

*好であり、有機発光層の寿命が長く高信頼性の有機電界発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る有機電界発光素子につき基板上に赤、緑、青の蛍光色素層を成膜した製作工程を示す模式断面図

【図2】この発明の実施例に係る有機電界発光素子につき蛍光色素層上に保護層を設けた製作工程を示す模式断面図

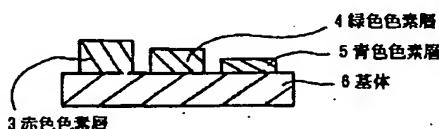
10 【図3】この発明の実施例に係る有機電界発光素子につき保護層上に正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層、陰極を順次積層した製作工程を示す模式断面図

【図4】この発明の実施例に係る有機電界発光素子につき有機発光層内のダークスポット最大径の経時変化を示す線図

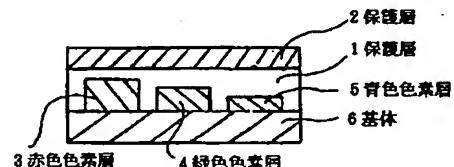
【符号の説明】

1	保護層
2	保護層
3	赤色色素層
4	緑色色素層
5	青色色素層
6	ガラス基板
7	陽極
8	正孔注入層
9	正孔輸送層
10	有機発光層
11	電子注入層
12	陰極

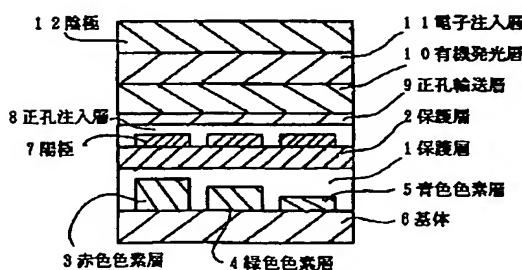
【図1】



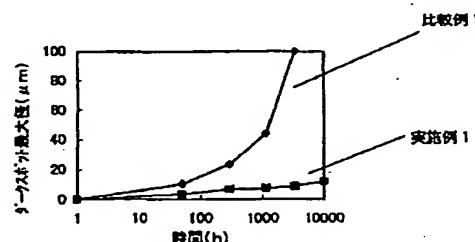
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H048 BA45 BA48 BB02 BB14 BB28
BB34 BB37 BB41
3K007 AB04 AB11 AB15 AB18 BB02
BB06 CB01 DA01 DB03 EB00
FA01 FA02